

JP10036569A 19980210 THERMOPLASTIC ELASTOMER COMPOSITION

Assignee/Applicant: YOKOHAMA RUBBER CO LTD **Inventor(s)** : IGAWA KATSUHIRO ;

ADACHI NAOYA ; OZAWA OSAMU **Priority (No,Kind,Date)** : JP19041296 A 19960719 X

Application(No,Kind,Date): JP19041296 A 19960719 **IPC**: 6C 08L 21/00 **A Language of Document**: NotAvailable **Abstract**:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a thermoplastic elastomer composition which attains both high flexibility and low permanent compression strain, and provide a car lamp structure using the same.

SOLUTION: This elastomer composition contains the following components (A) and (B) at a weight ratio of A/B is 15/85-80/20 and is prepared by adding 5-100 pts.wt. of component (C) to 100 pts.wt. of the total components (A)+(B) after dynamic vulcanization. The objective car lamp structure is manufactured at least partially from this elastomer composition: Component (A): a thermoplastic resin having a softening point of $\geq 100^{\circ}\text{C}$ and a melting point of $\leq 250^{\circ}\text{C}$; Component (B): an at least partially vulcanized rubber composition; and Component (C): a petroleum softening agent and/or a plasticizer.

Legal Status: There is no Legal Status information available for this patent

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-36569

(43)公開日 平成10年(1998)2月10日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 L 21/00	LBB		C 08 L 21/00	LBB
C 08 K 5/01	KAK		C 08 K 5/01	KAK
5/10	KAS		5/10	KAS
C 08 L 23/02	LCD		C 08 L 23/02	LCD
23/16	LCY		23/16	LCY

審査請求 未請求 請求項の数4 ○L (全10頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平8-190412	(71)出願人 000006714 横浜ゴム株式会社 東京都港区新橋5丁目36番11号
(22)出願日	平成8年(1996)7月19日	(72)発明者 井川勝弘 神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内
		(72)発明者 足立直也 神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内
		(72)発明者 小沢修 神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内
		(74)代理人 弁理士 渡辺望穂(外1名)

(54)【発明の名称】 热可塑性エラストマー組成物

(57)【要約】

【課題】高い柔軟性と低圧縮永久歪を両立させる熱可塑性エラストマー組成物、および該エラストマー組成物を用いた自動車ランプ構造体の提供。

【解決手段】下記成分AとBを含有し、成分Aと成分Bの量比がA/B=15/85~80/20であり、動的加硫後にA+B=100重量部に対して5~100重量部の成分Cを添加してなる事を特徴とする熱可塑性エラストマー組成物および少なくとも一部が該組成物によって形成される自動車ランプ構造体。

成分A:軟化温度が100℃以上で、かつ溶融温度が250℃以下の熱可塑性樹脂

成分B:少なくとも一部が加硫されたゴム組成物

成分C:石油系軟化剤および/または可塑剤

【特許請求の範囲】

【請求項1】下記成分AとBを含有し、成分Aと成分Bの量比がA/B=15/85~80/20であり、動的加硫後のA+B=100重量部に対して5~100重量部の成分Cを添加してなる事を特徴とする熱可塑性エラストマー組成物。

成分A：軟化温度が100℃以上で、かつ溶融温度が250℃以下の熱可塑性樹脂

成分B：少なくとも一部が加硫されたゴム組成物

成分C：石油系軟化剤および/または可塑剤

【請求項2】硬度がJIS-Aで80以下、100℃で72時間処理を行った25%圧縮時の圧縮永久歪が80%以下、かつ230℃で2.16kgfの荷重下のメルトインデックス(MI)値が30g/10min以上であることを特徴とする請求項1に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項3】前記成分Aがポリオレフィン系樹脂材料、成分Bがエチレン・プロピレン共重合ゴム組成物および/またはエチレン・プロピレン・ジエン共重合ゴム組成物である請求項1または2に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項4】少なくとも一部が前記請求項1~3のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物によって形成されるシーリング材を有する自動車ランプ構造体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は高い柔軟性と低圧縮永久歪みを両立する熱可塑性エラストマー組成物、および該エラストマー組成物を用いた自動車ランプ構造体に関する。

【0002】

【従来の技術】熱可塑性エラストマー樹脂は加硫工程が不要であり、通常の熱可塑性樹脂の成形機で加工が可能ため、自動車部品、家電部品を始めとする様々な分野で利用されている。しかし、柔軟性、引っ張り破断強度、破断伸びや圧縮永久歪等には劣るため用途が限られていた。そこで、ゴム成分を添加することによる、上記特性の改善が試みられ、熱可塑性樹脂を連続相(マトリックス)とし、ゴム成分を分散相(ドメイン)とし、かつ、該ゴム相の少なくとも一部が架橋した構造の熱可塑性エラストマー組成物は公知である。しかし、この材料において、柔軟性と、良好な耐圧縮永久歪特性を両立させることは困難であった。通常、柔軟性を向上させるためには未加硫のゴムに多量のオイルを添加する手法が採られているが、この方法では柔軟性の向上は図れるものの、耐圧縮永久歪特性が悪化してしまうという問題があった。一方、自動車ランプ構造体において、ハウジングの外壁面に装着されるシーリング材には、ランプ構造体(ハウジング)と自動車のボディ等の取付対象部材とを確実に密着・接合できるようなバランスのとれた柔軟性

と低圧縮永久歪、およびランプ点灯時の熱(通常、ハウジングは80~100℃程度になる)によって軟化による特性の変化が少ない良好な耐熱性が要求される。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】上記の従来技術の問題を解決するためには、添加したオイルを樹脂マトリックス側に分配させることが考えられるが、2軸混練機等を使用し、樹脂成分とゴム成分を混練し、次いで混練しながら加硫剤を添加する、いわゆる動的な加硫が終了する前にオイルを添加すると、その大部分はゴム成分に吸収されてしまい、圧縮永久歪の増大を防げないことがわかった。さらにこの方法では、混練工程中経時にエラストマー組成物の粘度が変化してしまうため樹脂成分とゴム成分の分散を均一に制御するプロセス管理が困難であるという欠点がある。本発明の目的は、この問題を解決し、高い柔軟性と良好な耐圧縮永久歪特性を両立させる熱可塑性エラストマー組成物、および該エラストマー組成物を用いた自動車ランプ構造体を提供するものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】発明者は、上記問題に鑑み、樹脂マトリックス相にゴム成分を分散させゴム成分の少なくとも一部が架橋してなる熱可塑性エラストマー組成物において動的加硫後にオイルを添加することにより、柔軟性と低圧縮永久歪を両立させることを見出し、本発明を完成させた。すなわち、本発明は第1の態様として、下記成分AおよびBを含有し、成分Aと成分Bの量比がA/B=15/85~80/20で、動的加硫後にA+B=100重量部に対して5~100重量部の成分Cを添加してなる事を特徴とする熱可塑性エラストマー組成物を提供する。

成分A：軟化温度が100℃以上で、かつ溶融温度が250℃以下の熱可塑性樹脂

成分B：少なくとも一部が加硫されたゴム組成物

成分C：石油系軟化剤および/または可塑剤

上記熱可塑性エラストマー組成物のうち、硬度がJIS-Aで80以下、100℃で72時間処理を行った25%圧縮時の圧縮永久歪が80%以下、かつ230℃で2.16kgfの荷重下のメルトインデックス(MI)値が30g/10min以上であるものが好ましい。また、前記成分Aがポリオレフィン系樹脂材料、成分Bがエチレン・プロピレン共重合ゴム(EPM)組成物および/またはエチレン・プロピレン・ジエン共重合ゴム(EPDM)組成物である熱可塑性エラストマー組成物が好ましい。さらに、本発明は第2の態様として少なくとも一部が前記熱可塑性エラストマー組成物によって形成されるシーリング材を有する自動車ランプ構造体を提供する。

【0005】以下に本発明の第1の態様である熱可塑性エラストマー組成物を詳細に説明する。本発明の第1の

態様である熱可塑性エラストマー組成物は成分Aをマトリックス（連続相）とし、成分Bをドメイン（分散相）とする構造を有する。マトリックスとなる成分Aとして配合される熱可塑性樹脂は軟化温度が100℃以上で、かつ溶融温度が250℃以下のものである。好ましくは軟化温度が110～150℃で、溶融温度が160～210℃の熱可塑性樹脂である。軟化温度が100℃未満であると、本発明の熱可塑性エラストマー組成物を用いて得られた成形品の耐熱軟化性が悪く、溶融温度が250℃を超えると、押出成形や射出成形等の溶融成形性が悪くなってしまう。

【0006】ここで、軟化温度とは、JIS K 7270-1983に定義される熱変形温度であり、溶融温度とは示差走査熱量計(DSC)を用い、昇温速度10℃で測定した際の吸熱カーブの結晶融解ピーク温度を示す。

【0007】成分Aとしては、上記特性を有するものであれば、各種の熱可塑性樹脂またはその組成物が利用可能である。すなわち、成分Aは、単独の熱可塑性樹脂あるいは組成物であっても、あるいは、それらの混合物よりなる組成物であってもよい。具体的には、上記特性を有するポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリニトリル系樹脂、ポリメタクリレート系樹脂、ポリビニル系樹脂、セルロース系樹脂、フッ素系樹脂、イミド系樹脂、ポリオレフィン系樹脂等が好適に例示される。

【0008】より具体的には、ポリアミド系樹脂としてはナイロン6(N6)、ナイロン66(N66)、ナイロン46(N46)、ナイロン11(N11)、ナイロン12(N12)、ナイロン610(N610)、ナイロン612(N612)、ナイロン6/66共重合体(N6/66)、ナイロン6/66/610共重合体(N6/66/610)、ナイロンMXD6(MXD6)、ナイロン6T、ナイロン6/6T共重合体、ナイロン66/PP共重合体、ナイロン66/PPS共重合体等が；ポリエステル系樹脂としてはポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンイソフタレート(PEI)、PET/PEI共重合体、ポリアリレート(PAR)、ポリブチレンナフタレート(PBN)、液晶ポリエステル、ポリオキシアルキレンジイミドジ酸/ポリブチレトフタレート共重合体などの芳香族ポリエステル等が；ポリニトリル系樹脂としてはポリアクリロニトリル(PAN)、ポリメタクリロニトリル、アクリロニトリル/スチレン共重合体(AS)、メタクリロニトリル/スチレン共重合体、メタクリロニトリル/スチレン/ブタジエン共重合体等が；ポリメタクリレート系樹脂としてはポリメタクリル酸メチル(PMMA)、ポリメタクリル酸エチル等が；ポリビニル系樹脂としては酢酸ビニル(EVA)、ポリビニルアルコール(PVA)、ビニルアルコール/エチレン共重合体(EVOH)、ポリ塩化

ビニリデン(PVDC)、ポリ塩化ビニル(PVC)、塩化ビニル/塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニリデン/メチルアクリレート共重合体等が；セルロース系樹脂としては酢酸セルロース、酢酸酪酸セルロース等が；フッ素系樹脂としてはポリフッ化ビニリデン(PVF)、ポリフッ化ビニル(PVF)、ポリクロルフルオロエチレン(PCTFE)、テトラフロロエチレン/エチレン共重合体(ETFE)等が；イミド系樹脂としては芳香族ポリイミド(PI)等が；ポリオレフィン系樹脂としてはオレフィンの単独または共重合体、すなわち、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペントン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、3-メチル1-ペントン、4-メチル1-ペントン、1-オクテン等の単独または共重合体、さらに、オレフィンの単独または共重合体と他の熱可塑性樹脂との共重合体等がそれぞれ好適に例示される。

【0009】特に、ポリオレフィン系樹脂が好適に用いられる。ポリオレフィン系樹脂の場合、ポリプロピレン(PP)系樹脂、中でも特に、アイソタクティック、シンジオタクティック、アタクティックの立体化学構造を有するポリプロピレン系樹脂で、軟化温度が100℃以上で、かつ溶融温度が250℃以下の条件を満たすものが好適に利用される。

【0010】本発明の組成物に成分Bとして配合されるゴム組成物は少なくとも一部が加硫されたものである。成分Bとして利用されるゴム成分としては、ジエン系ゴムおよびその水素添加物、オレフィン系ゴム、含ハロゲン系ゴム、シリコンゴム、含イオウゴム、フッ素ゴム、および熱可塑性エラストマーからなる群より選択される1以上が好適に例示される。

【0011】具体的には、ジエン系ゴムおよびその水素添加物としては、天然ゴム(NR)、イソブレンゴム(IR)、エボキシ化天然ゴム、スチレン・ブタジエンゴム(SBR)、ブタジエンゴム(BR(高シスBRおよび低シスBR))、アクリロニトリル・ブタジエンゴム(NBR)、水素化NBR、水素化SBR等が；オレフィン系ゴムとしては、エチレン・プロピレン共重合ゴム(EPM)、エチレン・プロピレン・ジエン共重合ゴム(EPDM)、マレイン酸変性エチレン・プロピレン共重合ゴム(M-EPM)、ブチルゴム(IIR)、イソブチレンと芳香族ビニルあるいはジエン系モノマーの共重合体、アクリルゴム(ACM)、アイオノマー等が；含ハロゲンゴムとしては、臭素化ブチルゴム(Br-IIR)、塩素化ブチルゴム(Cl-IIR)、イソブチレン・バラメチルスチレン共重合体の臭素化物(Br-IPMS)、クロロブレンゴム(CR)、ヒドリンゴム(CHR、CHC)、クロロスルホン化ポリエチレン(CSM)、塩素化ポリエチレン(CM)、マレイン酸変性塩素化ポリエチレン(M-CM)等が；シリコンゴムとしては、メチルビニルシリコンゴム、ジメチルシリ

コンゴム、メチルフェニルビニルシリコンゴム等が；含イオウゴムとしては、ポリスルフィドゴム等が；フッ素ゴムとしては、ビニリデンフルオライド系ゴム、含フッ素ビニルエーテル系ゴム、テトラフルオロエチレン-ブロピレン系ゴム、含フッ素シリコン系ゴム、含フッ素ホスファゼン系ゴム等が；熱可塑性エラストマーとしては、スチレン系エラストマー、ポリオレフィン系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ポリウレタン系エラストマー、ポリアミド系エラストマー等が；それぞれ好適に例示される。

【0012】特に、EPM系ゴムやEPDM系ゴム（あるいはこれらを含むゴム組成物）等のオレフィン系ゴム（組成物）が、後述する本発明の熱可塑性エラストマー組成物の製造方法による混練加工時や、本発明の熱可塑性エラストマー組成物を用いた押出成型や射出成型等の成型加工時における良好な熱安定性等の理由で好適に利用される。中でも特に、エチレンおよびプロピレン、あるいはさらに若干のジシクロペンタジエン、エチリデンノルボーネン、1,4-ヘキサジエン等の若干のジェン成分を有する2元または3元共重合体であるEPMおよび/またはEPDM、さらにこれらEPMおよび/またはEPDMを無水マレイン酸等で変性してなるマレイン酸変性EPMおよび/またはEPDMは好適に利用可能である。具体的には、三井石油化学社製の三井EPT4070等の市販品を用いることができる。

【0013】このエラストマー組成物は、成分Aをマトリックスとし、成分Bが分散相（ドメイン）として分散し、かつ、成分Bの少なくとも一部が加硫された構成を有する。このような構成は、あらかじめ成分Aを構成する熱可塑性樹脂と、成分Bを構成するゴム組成物（基本的に加硫剤は除いた成分）とを、2軸混練押出機等で溶融混練し、連続相を形成する熱可塑性樹脂中にゴム組成物を分散させ、この状態（混練下）で引き続き加硫剤を添加し、ゴム組成物を混練中にすなわち動的に加硫させることにより形成することができる。

【0014】加硫剤の種類や動的な加硫条件（温度、時間）等は、添加する成分Bに応じて適宜決定すればよく、特に限定はない。加硫剤としては、一般的なゴム加硫剤（架橋剤）を用いることができる。具体的には、イオウ系加硫剤としては粉末イオウ、沈降性イオウ、高分散性イオウ、表面処理イオウ、不溶性イオウ、ジモルフォリンジサルファイト、アルキルフェノールジサルファイト等が例示され、例えば、0.5~4phr（成分B中のゴム成分（ポリマー）100重量部あたりの重量部）程度を用いればよい。また、有機過酸化物系の加硫剤としては、ベンゾイルパーオキサイド、t-ブチルヒドロパーオキサイド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ（t-ブチルパーオキシ）ヘキサン、2,5-ジメチルヘキサン-2,5-ジ（パーオキシルベンゾエート）等が例示さ

れ、例えば、1~15phr程度を用いればよい。さらに、フェノール樹脂系の加硫剤としては、アルキルフェノール樹脂の臭素化物や、塩化スズ、クロロブレン等のハロゲンドナーとアルキルフェノール樹脂とを含有する混合架橋系等が例示され、例えば1~20phr程度を用いればよい。その他として、亜鉛華（5phr程度）、酸化マグネシウム（4phr程度）、リサージ（10~20phr程度）、p-キノンジオキシム、p-ジベンゾイルキノンジオキシム、テトラクロロ-p-ベンゾキノン、ポリ-p-ジニトロソベンゼン（2~10phr程度）、メチレンジアニリン（0.2~10phr程度）が例示される。

【0015】また、必要に応じて、加硫促進剤を添加してもよい。加硫促進剤としては、アルデヒド・アンモニア系、グアニジン系、チアゾール系、スルフェンアミド系、チウラム系、ジチオ酸塩系、チオウレア系等の一般的な加硫促進剤を、例えば0.5~2phr程度用いればよい。

【0016】具体的には、アルデヒド・アンモニア系加硫促進剤としては、ヘキサメチレンテトラミン等が；グアニジン系加硫促進剤としては、ジフェニルグアニジン等が；チアゾール系加硫促進剤としては、ジベンゾチアジルジサルファイト（DM）、2-メルカプトベンゾチアゾールおよびそのZn塩、シクロヘキシルアミン塩2-(4'-モルホリノジチオ)ベンゾチアゾール等が；スルフェンアミド系加硫促進剤としては、シクロヘキシルベンゾチアゾリルスルフェンアマイド（CBS）、N-オキシジエチレンベンゾチアゾリル-2-スルフェンアマイド、N-t-ブチル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアマイド、2-(チモルポリニルジチオ)ベンゾチアゾール等が；チウラム系加硫促進剤としては、テトラメチルチウラムジサルファイト（TMTD）、テトラエチルチウラムジサルファイト、テトラメチルチウラムモノサルファイト（TMTM）、ジベンタメチレンチウラムテトラサルファイト等が；ジチオ酸塩系加硫促進剤としては、Zn-ジメチルジチオカーバメート、Zn-ジエチルジチオカーバメート、Zn-ジ-n-ブチルジチオカーバメート、Zn-エチルフェニルジチオカーバメート、Te-ジエチルジチオカーバメート、Cu-ジメチルジチオカーバメート、Fe-ジメチルジチオカーバメート、ビペコリンピペコリジチオカーバメート等が；チオウレア系加硫促進剤としては、エチレンチオウレア、ジエチルチオウレア等が；それぞれ開示される。

【0017】また、加硫促進助剤としては、一般的なゴム用助剤を併せて用いることができ、例えば、亜鉛華（5phr程度）、ステアリン酸やオレイン酸およびこれらのZn塩（2~4phr程度）等を用いればよい。

【0018】成分Bには必要に応じてオイルがゴム成分100重量部に対して80重量部以下程度含まれていて

もよい。ゴム組成物にオイルが含まれていた方が混練が容易になるからである。

【0019】成分Bには、これ以外にも、老化防止剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、顔料や染料等の着色剤、他の可塑剤、カーボンブラックやシリカ等の補強剤が必要に応じて含まれていてもよい。

【0020】本発明の熱可塑性エラストマー組成物において、配合する成分Aと成分Bの量比A/Bは、15/85~80/20であり、好ましくは20/80~80/20である。A/Bが15/80以下だと成分Aが連続相を形成できず混練が不可能となり、A/Bが80/20以上だと耐熱軟化性等の加硫ゴムの特性が発現しなくなる。

【0021】さらに本発明の熱可塑性エラストマー組成物には動的加硫後に成分Cを添加する。ここで、成分Cは、通常プロセス油もしくはエクステンダー油とよばれる石油系軟化剤、可塑剤である。石油系軟化剤は、使用するポリマーの加工時の粘度低減、架橋後もしくは加工後製品の硬度低減、又は高温、低温特性等の物理特性制御に使用される。また、石油系軟化剤は、重質油の精製によって得られ、含有する成分の違いにより、アルキルアロマチック系油、アルキルナフテニック系油、パラフィン系油に大別され、使用するポリマーとの相溶性との関係で適宜成分A及び成分Bの種類により、これらの又はこれらの混合物で適するものを使用すればよい。また、成分Cの一様として、一般に、ゴム及び熱可塑性樹脂に使用されている可塑剤として高沸点のエステル類又は化学構造が使用するポリマーと類似する液状化合物が好適に使用され得る。

【0022】これらの可塑剤は、ジオクチルフタレート(DOP)、ジブチルフタレート(DBP)、ジイソデシルフタレート(DIDP)、ジイソノニルフタレート(DINP)、ジオクチルアジペート(DOP)等の所謂フタル酸エステル系可塑剤か；また、エポキシ化大豆油、エポキシ化脂肪酸エステル等のエポキシ系の可塑剤か；また、塩素化脂肪酸エステル、塩素化パラフィン等の塩素化系可塑剤か；また、トリクロレジルfosフェート(TCP)、トリ- β -クロロエチルホスフェート(TCEP)等の燐酸系可塑剤；ジオクチルアジペート(DOA)、ジデシルアジペート(DDA)等のアジピン酸系可塑剤、ジブチルセバケート(DBS)等のセバチン酸系可塑剤；ジオクチルアゼレート(DOZ)等のアゼライン酸系可塑剤；トリエチル・シトレーント(TEC)等のクエン酸系可塑剤；ポリブロピレン、アジペート(PPA)等のポリエステル系可塑剤が各々または、ブレンドされた状態で、好適に使用できる。耐熱性を有する可塑剤、軟化剤であれば特に限定されないが、好ましくはJIS K6220に示す、加熱減量が100°C×3時間で1%以下の低揮発性可塑剤、軟化剤が良好な熱時特性を示すものとして好ましい。かかる特性を

示す軟化剤、可塑剤としては、上記軟化剤、可塑剤の組成で、前記加熱減量を満足するものであればいずれでもよいが、特に好ましくは、高沸点アロマ系軟化剤、パラフィン系軟化剤ナフテン系軟化剤及び、DIDP、DIDP等のフタル酸系可塑剤、エポキシ化大豆油等のエポキシ系可塑剤及びTCEP等の燐酸系可塑剤が好適に使用し得る。

【0023】本発明の組成物において、成分Cの配合量は成分Aと成分Bの和100重量部に対して5~100重量部であり、好ましくは5~80重量部である。成分Cの配合量が5重量部未満であると十分な柔軟性が得られず、100重量部より多いと成分A、Bとの混合が困難になる。本発明の熱可塑性エラストマー組成物において成分Cは成分AとBの動的加硫後に添加される。成分Cの添加を動的加硫後にを行うことによって、成分Cであるオイルが熱可塑性樹脂マトリックスとゴムドメインにバランスよく分配され、柔軟性と低圧縮永久歪の両立が達成される。

【0024】上記構成以外にも、例えば、本発明の熱可塑性エラストマー組成物において成分Aと成分Bの相溶性が異なる場合には相溶化剤を用いて両者を相溶化してもよい。系に相溶化剤を混合することにより、熱可塑性樹脂とゴム成分との界面張力が低下し、その結果ゴムドメインの粒子が微細になることから両成分の特性はより有効に発現されることになる。そのような相溶化剤としては一般に熱可塑性樹脂およびゴム成分の両方または片方の構造を有する共重合体、あるいは熱可塑性樹脂またはゴム成分と反応可能なエポキシ基、カルボニル基、ハロゲン基、アミノ基、オキサゾリン基、水酸基等を有した共重合体の構造を探るものとすることができる。これらは混合される熱可塑性樹脂とゴム成分の種類によって選定すればよいが、通常使用されるものにはスチレン・エチレン・ブチレンブロック共重合体(SEBS)およびそのマレイン酸変成物、EPM、EPDMのマレイン酸変成物、EPDM・スチレンまたはEPDM・アクリロニトリルグラフト共重合体およびそのマレイン酸変成物、スチレン/マレイン酸共重合体、反応性フェノキシ樹脂等を挙げることが出来る。

【0025】さらに本発明の熱可塑性エラストマー組成物には、本発明の特性を損なわない範囲で、他のポリマーを混合することができる。他のポリマーを混合することによって、相溶性の改善、成形加工性の改良、耐熱性の向上、コストダウンなどを図ることが出来る。これらの他のポリマーとしては、ポリエチレン(PE)、ポリブロピレン(PP)、ポリスチレン(PS)、ABS、SBS、ポリカーボネート(PC)等が挙げられる。

【0026】本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、これ以外にも、加硫促進剤、老化防止剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、顔料や染料等の着色剤、他の可塑剤、カーボンブラックやシリカ等の補強剤及び加工助剤を必

要に応じて添加・混練してもよい。

【0027】このような本発明に用いる熱可塑性エラストマー組成物の製造方法においては、公知の熱可塑性樹脂組成物の製造方法が利用可能であるが、バッチ式の製造方法を用いてもよく、あるいは、連続的に熱可塑性樹脂を供給・溶融し、混練しつつ移送しながら順次ゴム組成物や加硫剤等を添加・混練してエラストマー組成物を製造する、2軸混練押出機等を使用した連続的な製造方法を利用してよいが、成分AとBを充分混練して動的に加硫した後に成分Cを混合する。以下に本発明の熱可塑性エラストマー組成物の好ましい製造方法の一例を示す。

【0028】この熱可塑性エラストマー組成物の製造において、成分A、BおよびCの混練に使用する機械には特に限定はないが、スクリュー押出機、ニーダ、バンバリミキサー、2軸混練押出機等が例示される。なかでも成分A(熱可塑性樹脂)と成分B(ゴム組成物)の混練および成分Bの動的加硫を考慮すると、2軸混練押出機を使用するのが好ましい。さらに、2種類以上の混練機を使用し、順次混練してもよい。また、混練温度は成分Aが溶融する温度以上であればよい。混練時の剪断速度は $2500\sim7500\text{ sec}^{-1}$ であるのが好ましい。混練全体の時間は30秒から10分で、加硫系を添加した後の加硫時間は15秒から5分程度とするのが好ましい。

【0029】以下、通常行われる2軸混練機による混練に基づいて、製造方法の一例をより具体的に例示する。まず、2軸混練機の第1の投入口より、ペレット状に成形した成分Aを投入し、2軸スクリューによって混合して溶融・加熱する。

【0030】一方、成分Bはバンバリミキサー等のゴム用混練機を用い、ゴム成分に必要に応じて補強剤、老化防止剤、加工助剤等を添加して混練した後、加硫系を含まない、いわゆるマスター・バッチとして、ゴム用ロール等で厚さ2~2.5mmのシート状に成形し、さらに、このシートをゴム用ペレタイザーでペレット化して調製しておく。前述のように、成分Aを2軸混練機で溶融・加熱した後、このようにあらかじめペレット化した成分Bを2軸混練機の第2の投入口より投入し、成分A中に成分Bを分散させる。なお、成分Bの添加時には、ステアリン酸、ステアリン酸亜鉛、ワックスのような加工助剤を併用してもよい。この場合には、成分Bとステアリン酸等とをバンバリミキサー等によって混合した後、前述のようにペレット状にして2軸混練機成分に投入すればよい。

【0031】この後、2軸混練機の第3の投入口より加硫剤あるいはさらに加硫助剤を投入し、混練下に、成分Aと成分Bを加硫(動的に加硫)させる。加硫をこのようにして行うことにより、成分Bを成分Aに十分に分散した状態で、しかも成分Bが十分に微細な状態のまま加硫を行い、連続相(マトリックス)をなす成分A中に、

分散相(ドメイン)として少なくとも一部が加硫された成分Bが安定に分散してなる本発明の熱可塑性エラストマー組成物を好適に製造することができ、得られた熱可塑性エラストマー組成物(成型品)の溶融流動性、ゴム弾性等の点で好ましい結果を得ることができる。

【0032】成分Bの加硫終了後、さらに、2軸混練機の第4の投入口以降より、成分Cおよび必要に応じて老化防止剤等の添加剤を添加混練し、本発明の熱可塑性エラストマー組成物を得ることができる。また、成分Bの加硫終了後、成分AとBを一旦ペレットに形成してから、あらためて成分Cを添加し、ニーダ等で混練してもよい。何れにしても、このように、成分Cを成分Bの加硫終了後に添加することによって、加硫終了前に成分Cを添加するよりも、より多くのオイルが熱可塑性樹脂マトリックス相に分配され、柔軟性と低圧縮永久歪のバランスのとれた熱可塑性エラストマー組成物を得ることが出来る。

【0033】本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、2軸混練押出機でストランド状に押し出し、樹脂用ペレタイザーでペレット化する。このペレットを使用して溶融押出機構を有する押出機または簡易型押出機、一般的の樹脂用射出成型機や簡易型射出成型機を使用して、種々の形状をしたモールドに押出または射出成型することが可能である。

【0034】このように得られた熱可塑性エラストマー組成物のなかでも、硬度がJIS-Aで80以下、100℃で72時間処理を行った25%圧縮後の圧縮永久歪が80%以下、230℃で2.16kgfの荷重下のメルトインデックス(MI)値が30g/10min以上のものが好ましい。この範囲の物性を有するものが柔軟性、低圧縮永久歪の点で好ましいからである。特に好ましくは、硬度がJIS-Aで40~70、100℃で72時間処理を行った25%圧縮時の圧縮永久歪が5~70%、230℃で2.16kgfの荷重下のメルトインデックス(MI)値が35~100g/10minである熱可塑性エラストマー組成物が好ましい。

【0035】このようにして得られた本発明の熱可塑性エラストマー組成物は圧縮永久歪を増大させることなく、柔軟性を付与することができる。さらに、本発明の熱可塑性エラストマー組成物は熱可塑性樹脂マトリックスとゴムドメインにバランスよくオイルが分配されることにより、溶融時の流動性が増し、その結果良好な成形加工性を有することができる。

【0036】次いで、本発明の第2の態様である、本発明の第1の態様の熱可塑性エラストマー組成物を用いた自動車ランプ構造体を説明する。図1に、本発明のランプ構造体の一例の概略断面図が示される。図1に示される本発明のランプ構造体10は、基本的に、ランプの光源12と、ハウジング(リフレクタ)14と、レンズ16と、シーリング材18とが、ランプ構造体10を取り

付けられる取付対象部材、例えば自動車のボディー 24 等と一体的に組み立てられて構成される。

【0037】図示例においては、ハウジング 14 は平面部が開放する中空半球状の形状（すなわち略スリバチ状の内面形状）を有し、その底部分に光源 12 が公知の手段で保持される。ハウジング 14 の内表面は反射鏡となっており、光源 12 の光を開放口側（前方）に反射する。ハウジング 14 の開放口周辺には外方向に突出するフランジ部 20 が形成され、このフランジ部 20 の前方側面には全周に渡って溝部 22 が形成される。

【0038】一方、レンズ 16 は、光源 12 およびハウジング 14 からの光を集光すると共に、ハウジング 14 の開放面を閉塞するもので、図示例においては、フランジ部 20 とほぼ同径の開放端を有する蓋状の形状を有し、開放側の周端面には全周に渡って凸部 16a が形成される。つまり、図示例のランプ構造体においては、この溝部 22 にホットメルト系接着剤等を充填して、レンズ 16 の凸部 16a をここに挿入することにより、レンズ 16 がハウジング 14 に固定される。

【0039】フランジ部 20 の後方側面には、シーリング材 18 が当接して配置され、必要に応じて粘着あるいは接着されている。本発明のランプ構造体 10 は、このシーリング材 18 を自動車等のボディ 24 等の取付対象部材の接合部分に当接・密着して、図示しないビスやボルトとナット等によって固定されることにより、ボディ 24 の所定位置に固定される。すなわち、シーリング材 18 は、自動車のボディ 24 等の取付対象部材の所定位置に当接・密着してボディ 24 とランプ構造体 10 との間を密に保持すると共に、ビスやボルトとナット等によってランプ構造体 10 をボディ 24 に固定した際の力や、ランプ構造体使用中の温度変化や自動車走行時の振動等により発生する力等を吸収し、ハウジング 14 やボディ 24 の歪や損傷を防止するための接合部材である。

【0040】シーリング材 18 は、本発明のランプ構造体 10 の特徴的な部材であって、本発明の第 1 の態様である熱可塑性エラストマー組成物で成形される。このエラストマー組成物は、熱可塑性樹脂をマトリックス（連続相）とし、加硫ゴム組成物を分散相（ドメイン）とする構成を有するので、溶融成型としては比較的低温である 250°C 以下の良好な溶融流動性すなわち溶融成型性、および必要に応じて付与される溶融時粘接着性を有し、しかも 100°C 以上の高温に加熱されても成形品（すなわちシーリング材 18）が優れたゴム弾性および耐オゾン性等の良好な耐久性を有する。

【0041】本発明のランプ構造体 10 においては、シーリング材 18 を本発明の熱可塑性エラストマー組成物とすることにより、自動車走行時の振動等により発生する力等を良好に吸収する事が出来る。以下、このような本発明のランプ構造体 10 の製造方法の一例について説明する。

【0042】なお、本発明の熱可塑性エラストマー組成物を用いたシーリング材の成型方法としては、簡易な型を利用した押出成型、射出成型等、従来使用されてきたホットメルト材料の成型に通常使用される方法で成型加工が可能である。溶融条件は熱可塑性エラストマー組成物の特性および成型品の形状等に応じて適宜決定すればよいが、通常、溶融温度は 150 ~ 250°C 程度、好ましくは 170 ~ 240°C 程度である。

【0043】以上、本発明の熱可塑性エラストマー組成物および自動車ランプ構造体について詳細に説明したが、本発明は上記構成に限定はされず、本発明の要旨を逸脱しない範囲において各種の改良および変更を行ってもよいのはもちろんである。

【0044】

【実施例】以下に実施例を挙げ、本発明の熱可塑性エラストマー組成物および自動車ランプ構造体についてさらに詳細に説明する。

【0045】（実施例 1 ~ 6、および比較例 1 ~ 9）下記に示される、成分 A（熱可塑性樹脂）、未加硫の成分 B（ゴム組成物）および成分 C（可塑剤・軟化剤）ならびに加硫系を構成する各配合剤を用い、以下のようにして、下記表 2 に示される各種の熱可塑性エラストマー組成物を作製した。先に、表 1 に示した成分 B を構成する各配合剤のうち加硫剤（架橋剤）以外の成分を、密閉式のゴム用バンバリミキサーに投入して混練し、次いで、ゴム用ロールを用いて厚さ 2.5 mm のゴムシート状に成形して、マスターバッチを作製した。このマスターバッチのシートをゴム用ペレタイザーでペレット化し、成分 B のペレットを作製した。

【0046】

表 1

		配合 1	配合 2
配 合 劑	EPDM	100	100
	カーボンブラック	20	35
	軟化剤	30	50
	亜鉛華	5	5
	ステアリン酸	1	1
架 橋 剤	パーオキサイド (有機過酸化物 40% 品)	7	7

* 表中の数値は各配合剤の重量部を表す。

【0047】表中の記載は以下のとおりである。

EPDM：三井 EPT 4021（三井石油化学社製のエチレン・プロピレン・ジェン共重合ゴム）

カーボンブラック：HTC #100（中部カーボン社製の FEF）

軟化剤：サンバー 2280（日本サン石油社製のパラフイン系オイル）

パーオキサイド：パーカドックス 14/40（化薬アグゾ社製の有機過酸化物）

【0048】次に、成分Aを2軸混練押出機の第1の投入口に投入して、成分Aを溶解して混練し、次いで、先に作製した成分B（未加硫）のペレットを第2の投入口から投入し、成分A中に成分Bを添加・混練した。その後、第3の投入口から加硫系（有機過酸化物）を添加して、混練することによって、成分Aのマトリックス中にドメインとして分散される成分Bを動的に加硫した。加硫が終了したのち、さらに、第4の投入口から成分Cを添加して混練した。このようにして混合したエラストマー組成物を2軸混練機からストランド状に押し出し、さらに樹脂用ペレタイザーでペレット（直径3mmで長さ3mmの円筒状）化した。

【0049】以上のエラストマー組成物の製造は、連続的に成分Aを供給・溶融し、混練しつつ移送しながら順次混合物のペレットや加硫系を添加・混練する、いわゆる連続的な製造によって行った。なお、混練は、回転数を200～300 rpm、吐出量を19～21 kg/hとし、混練時の樹脂温度が200～260°Cである条件下で行った。

【0050】上記方法で製造した各熱可塑性エラストマ

ー組成物に対して以下の項目の評価を行い、結果を表2に記載した。

<硬度> JIS K 6253に準拠してスプリング式硬さ試験（A形）を行った。

<圧縮永久歪> JIS K 6262に準拠して、硬度測定サンプルと同様の成型条件でエラストマー組成物を用いた所定形状のサンプルを作製し、100°Cで72時間処理を行い、25%圧縮時の圧縮永久歪（%）を測定した。

<メルトインデックス（MI）> JIS K 7210に準拠して、230°Cで2.16 kgfの荷重下のメルトインデックス（MI）（g/10min）を測定した。

<混練可否>成分A、Bおよび成分A、BおよびCの混練の可否を目視で観察した。

ここで、

成分A：PER M352E（トクヤマ社製のポリプロピレン系樹脂）

成分C：サンバー 2280（日本サン石油社製のパラフイン系オイル）

である。

【0051】

【表1】

表2の1

			実施例		比較例				
			1	2	1	2	3	4	5
組成成分	成分A		80	50	80	50	50	20	90
	成分B	配合1 配合2	20	50	20	50	50	80	10
	成分C	動的加硫前添加 動的加硫後添加	30	30					
評価	硬度		49	35	81	65	62	52	86
	圧縮永久歪(%)		79	50	82	55	58	37	92
	メルトインデックス (g/10min)		420	370	5	X	1	X	13
	混練可否		○	○	○	○	○	○	○
ランプ特性	回復性 (一定荷重後の戻り)		○	○	X	○	○	○	X
	変形性 (一定荷重時の変形)		○	○	X	○	○	○	X
	加工性		○	○	X	X	X	X	○

【0052】

【表2】

表2の2

		実施例				比較例			
		3	4	5	6	6	7	8	9
組成成分	成分A	50	20	50	50	50	10	60	30
	成分B 配合1 配合2		80		50	50	90	40	70
	成分C 動的加硫前添加 動的加硫後添加	30	30	10	60	110	30	40	70
評価	硬度	32	26	52	15	—	—	50	—
	圧縮永久歪(%)	49	35	51	47	—	—	91	—
	マルチインテクス (g/10min)	380	80	42	960	—	—	167	—
ランプ特性	混練可否	○	○	○	○	×	×	○	×
	回復性 (一定荷重後の戻り)	○	○	○	○	実施せず	実施せず	○	実施せず
	変形性 (一定荷重時の変形)	○	○	○	○	○	○	○	○
	加工性	○	○	○	○	○	○	○	○

— : 測定不能

【0053】表中組成成分の数値は重量部を表す。表中に記載の結果どおり、本発明の範囲外であると、流動性が十分ではなく成形加工性に問題がある場合（比較例1～4）、オイルの分離が生じてしまう場合（比較例6、7および9）、ゴム成分にオイルが偏り圧縮永久歪が大きい場合（比較例8）、柔軟性が不十分な場合（比較例5）等の問題が生じてしまうことが明らかになった。

【0054】さらに、通常のランプ構造体の製造と同様にして、図1に示されるようなランプ構造体10の構造体本体（ハウジング14、レンズ16およびランプ12の組立体）を作製した。この構造体本体とランプ構造体10と対応する取付対象部材とを、予め所定の位置に位置決めし、両者の間に一か所の注入口を有する成形用型を配置した。次いで前述のように作製した熱可塑性エラストマー組成物のペレットを樹脂用小型押出機に充填し、前述の注入口から成形用型内に注入した。熱可塑性エラストマー組成物が十分に冷却した後、成形用型を取り外し、図1に示される様なランプ構造体10を得た。得られたランプにつき以下のようない項目に対する評価を行った。

【0055】【変形性】接触面積当たりの応力が3kg/cm²となるように所定の治具を用いて構造体本体と取付対象部材とを圧着した際、構造体本体と取付対象部材との平均距離が、初期の80%を超える場合を×、それ以下を○と評価した。

【回復性】100℃の加熱下で、接触面積当たりの応力が5kg/cm²となるように、所定の治具を用いて構造体本体と取付対象部材とを圧着し、24時間放置した。24時間経過後に構造体本体と取付対象部材との平

均距離が初期の50%以下、あるいは、両者の接触部分がある場合を×、両者が全く接触せずしかも両者の距離が初期の50%を超える場合を○と評価した。

【加工性】成形用型に充填した場合、200℃の設定で注入圧力が70kg/cm²以上になり、注入機械が停止した場合を×、それ以外を○と評価した。

【0056】得られたランプ構造体のシーリング材は、耐熱性が高く柔軟性に優れ、低圧縮永久歪であるので経時の使用でも劣化することがなかった。

【0057】

【発明の効果】本発明によれば、高い柔軟性と低圧縮永久歪を併せ持った熱可塑性エラストマー組成物を得ることができる。該エラストマー組成物はランプ構造体と自動車のボディを確実に密着・接合でき、ランプ点灯時の熱に対する耐性が要求される自動車ランプ構造体用シーリング材に好適である。

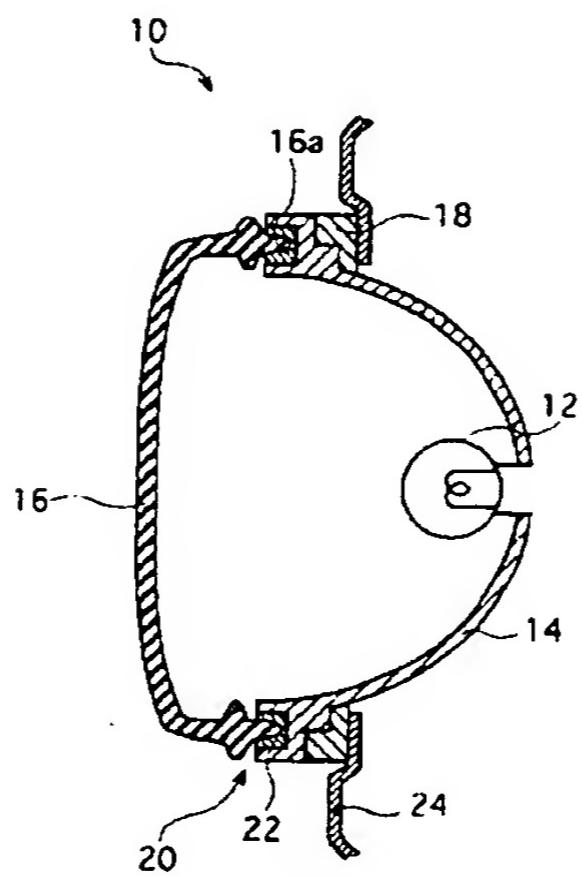
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のランプ構造体の一例の概略断面図である。

【符号の説明】

- 10 ランプ構造体
- 12 光源
- 14 ハウジング
- 16 レンズ
- 16a 凸部
- 18 シーリング材
- 20 フランジ部
- 22 溝部
- 24 ボディ

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 K	3/10		C 0 9 K 3/10	J
F 2 1 M	3/02		F 2 1 M 3/02	C
F 2 1 Q	1/00		F 2 1 Q 1/00	J